

Kalorimetrische Untersuchung von Koordinationsreaktionen in Phosphoroxychlorid¹

Von

V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Februar 1965)

Ein Reaktionskalorimeter zur Untersuchung der Umsetzungen stark hygroskopischer Substanzen wird beschrieben. Die Lösungswärmen von Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid (ΔH_1) liegen zwischen 10 und 20 kcal/Mol, wovon etwa 1—2 kcal/Mol auf die Lösungswärmen der Solvate (ΔH_2) entfallen. Die Solvatationswärmen (ΔH_3) (ohne Berücksichtigung der Verdampfungs- und Sublimationswärmen) liegen pro Koordinationsplatz zwischen 8 und 23 kcal. Sie nehmen in der Reihe $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \frac{1}{2} \text{TiCl}_4 > \frac{1}{2} \text{SnCl}_4 > \text{GaCl}_3 > \text{BCl}_3$ ab. Die Reaktionswärmen der Ligandenaustauschreaktionen zu den Chlorokomplexen nehmen in folgender Reihe ab: $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{BCl}_3 > \frac{1}{2} \text{SnCl}_4 > \frac{1}{2} \text{TiCl}_4$.

A calorimeter suitable for measurements with hygroscopic materials is described. The heats of solution of acceptor chlorides in phosphorus oxychloride (ΔH_1) are found between 10 and 20 kcal/Mol and heats of solution of the solvates (ΔH_2) between 1 and 2 kcal/Mol. The heats of solvation (ΔH_3) disregarding heats of vaporization and heats of sublimation are found for one coordination position between 8 and 23 kcal/Mol. They decrease in the following order: $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \frac{1}{2} \text{TiCl}_4 > \frac{1}{2} \text{SnCl}_4 > \text{GaCl}_3 > \text{BCl}_3$. The heats of the ligand change reactions with formations of chlorocomplexes decrease in the following way: $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{BCl}_3 > \frac{1}{2} \text{SnCl}_4 > \frac{1}{2} \text{TiCl}_4$.

¹ Zugleich 29. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“; 28. Mitt.: V. Gutmann und H. Hubacek, Mh. Chem. **94**, 1019 (1963).

Einleitung

Die Chloridionenaffinitäten verschiedener Akzeptorchloride sind in Phosphoroxychlorid auf spektrophotometrischem und potentiometrischem Wege bestimmt worden². Bei der Koordination von Chloridionen in Phosphoroxychlorid handelt es sich um Ligandenauschreaktionen vom Solvat zum Chlorokomplex. Um die Akzeptorstärke der Chloride auch gegenüber dem Lösungsmittel (Solvatationstendenz) kennenzulernen, wurden kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt.

Kalorimetrische Messungen in Phosphoroxychlorid sind wegen seiner Reaktionsfähigkeit schwierig, doch können die Anordnungen nach Greenwood^{3, 4} oder Lindqvist⁵ herangezogen werden.

Experimenteller Teil

Kalorimetergefäß: Wegen der hohen Aggressivität der zu untersuchenden Reaktionsteilnehmer wurde das Kalorimetergefäß aus Glas gefertigt (Abb. 1). Das doppelwandige, evakuierte und innen verspiegelte Dewargefäß war am oberen Ende mit einem NS-60-Schliff versehen⁶. Als Verschluss diente ein gleichfalls evakuierter und verspiegelter Schliffstopfen, der sechs eingeschmolzene Durchführungen (*A* bis *F*) besaß. *A* und *B* waren mit Hg-Verschlüssen und Führungsrohren versehen und nahmen den Rührer und den Ampullenzentrümmer auf. Der Rührer war als Propeller- und Schraubentrümmer ausgeführt. *C* und *D* trugen Schlitze und dienten zur Füllung des Kalorimeters mit dem Lösungsmittel sowie zum Durchleiten von trockenem Reinstickstoff. *E* und *F* trugen gleichfalls Schlitze und nahmen den Thermistor und die Heizspirale auf. Die Schlitze wurden mit Hostafilon gefettet. Das ge-

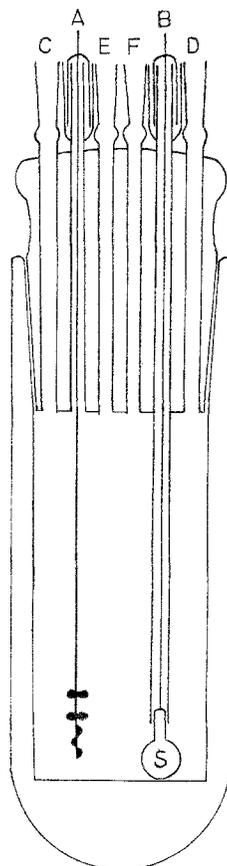


Abb. 1. Kalorimetergefäß.
A Rührer mit Quicksilber-
 verschluss
B Ampullenzentrümmer
C Auslaß für N_2
D Einfüllstutzen für das
 Lösungsmittel bzw. Einlaß
 für N_2
E Hülse für Heizspirale
F Hülse für Temperaturmeß-
 gerät
S Substanzampulle

² V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 326 (1961); V. Gutmann, H. Hubacek und A. Steininger, Mh. Chem. **95**, 677 (1964); V. Gutmann und F. Mai-ringer, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

³ N. N. Greenwood und P. G. Perkins, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 291 (1957).

⁴ N. N. Greenwood und P. G. Perkins, Pure Appl. Chem. **2**, 55 (1961).

⁵ I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).

⁶ S. Sunner und J. Wadsö, Acta Chem. Scand. **13**, 97 (1959).

samte Kalorimetergefäß wurde in ein Dewargefäß eingebaut. Zur Distanzierung und Fixierung des Kalorimetergefäßes im Außen-Dewar wurde eine Form aus Styropor verwendet, die das Gefäß völlig einhüllte. Die gesamte Anordnung wurde hierauf in einen Thermostaten versenkt, der konstant auf $25,0 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Der Außen-Dewar wurde mit einem Messingschild, der mit geeigneten Bohrungen versehen war, abgedeckt, der gleichfalls auf Thermostattemperatur gehalten wurde. Der Rührer wurde mit einem Spaltpol-Außenläufer angetrieben. Die Drehzahl wurde durch ein Vorgelege konstant auf 500 U/min. gehalten, wodurch rasche Durchmischung der Reaktionspartner bei verschwindend kleiner Rührwärme gegeben war.

Temperaturmessung: Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Thermistors (Philips NTK-Widerstand B 832003 P/3 K 3), der vor seiner Verwendung 5 Wochen bei 105° unter einer Strombelastung von 2 mA gealtert wurde. Das Glasrohr, in dem die NTK-Perle montiert war, wurde in einen Schliff mit Verlängerung eingekittet. Der Thermistor bildete einen Arm einer Wheatstoneschen Brücke mit fünfstufiger Norma-Präzisionsdekade. Die Brückenspeisespannung wurde einem 6-V-Akkumulator hoher Kapazität (135 Ah) entnommen und war ständig eingeschaltet, sodaß der Thermistor immer unter Strom stand ($40 \mu\text{A}$). Sämtliche Verbindungen wurden gelötet. Die Meßleitungen waren mit geerdeten Abschirmungen versehen und die Dekade stand auf einem geerdeten Eisenblech⁷. Als Nullinstrument wurde ein Kipp-Lichtzeiger-Galvanometer Type A 75 verwendet. Die Empfindlichkeit der Anordnung betrug $0,0002^\circ\text{C}/\text{Teilstrich}$.

Kalorimeter-Kalibrierung: Der Kalibrierungswiderstand wurde aus Manganindraht (Durchmesser 0,5 mm, Lack—Seide-Isolierung) hergestellt. Der Draht wurde auf ein dünnes Messingrohr gewickelt und in Araldit eingegossen. Die Stromzuführungsdrähte wurden mittels Silberlot mit dem Manganindraht verlötet. Der Heizwiderstand wurde in einem dünnen Glasrohr montiert. Ein zweiter ähnlich hergestellter Widerstand diente als Ballastwiderstand. Der Heizkreis wies die übliche Schaltung auf⁸. Der Strom von 0,8 A wurde einem 4-V-Bleisammler mit 150 Ah entnommen. Der Heizstrom wurde durch Messung des Spannungsabfalles längs eines amtlich geeichten 1-Ohm-Normalwiderstandes ermittelt. Als Schalter wurden ausschließlich Quecksilber-Wippen verwendet. Der Spannungsabfall wurde mittels eines Präzisionspotentiometers (Leeds und Northrup K 2) gemessen, als Nullinstrument diente ein Norma-Lichtzeigergalvanometer. Die Dauer der elektrischen Heizung wurde mittels einer mechanischen Schaltuhr, die ein elektromagnetisches Quecksilber-Relais steuerte, bestimmt. Der maximale Fehler betrug bei 2 Minuten Heizdauer 0,1 Sek.

Die Messung: Der Kopf des Kalorimetergefäßes enthielt die Ampulle mit dem Akzeptorchlorid. Mittels einer Schliffpipette wurde unter N_2 -Strom eine bekannte Menge POCl_3 in das Kalorimetergefäß eingebracht und dieses nach weiterer Spülung mit scharf getrocknetem Reinstickstoff dicht verschlossen. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Systems wurde das Temperaturgleichgewicht erst nach etwa 4—5 Stdn. erreicht. Nach dieser Zeit betrug der Temperaturgang etwa $0,001^\circ\text{C}/\text{min}$. Nun wurde die Ampulle durch einen

⁷ F. E. Wittig und F. Huber, Z. Elektrochem. **60**, 1181 (1956).

⁸ J. M. Sturtevant in: A. Weissberger: „Physic. Meth. Org. Chem.“, Vol. 1 Interscience, New York, 3rd edn. (1959).

scharfen Stoß mit einem zugespitzten Glasstab zertrümmert. Die Temperaturablesung erfolgte während der ersten 10 Min. alle 30 Sek. und während der nachfolgenden 20 Min. jede Minute. Die Dauer der Hauptperiode betrug in den meisten Fällen 1,5—2 Min. Die gemessenen Temperaturdifferenzen wurden nach *Regnault* und *Pfaundler* korrigiert. Nach Erreichung des Temperaturgleichgewichtes wurde die Kalorimeterflüssigkeit elektrisch aufgeheizt. Um eine konstante Heizspannung zu erzielen, wurde der Akkumulator mittels des Ballastwiderstandes 2 bis 3 Stdn. belastet. Nach dieser Zeit variierte der Strom höchstens um $\pm 0,00007$ A. Die Berechnung der Temperaturdifferenzen erfolgte in derselben Weise wie beim Hauptversuch.

Fehlerquellen:

1. Zeitmessung bei der Heizperiode: $2 \times 0,1$ Sek. entsprechen 0,2% bei einer Heizdauer von 2 Minuten.

2. Temperaturmessung: 1—2%.

3. Rührwärme und Wärme-Effekte, die von der Zertrümmerung und der Form der Ampulle herrühren: 0,2%.

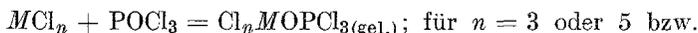
4. Fehler bedingt durch das Potentiometer, Normalwiderstand und Schwankungen in der Heizspannung: 0,07%.

5. Fehler bedingt durch die Dissoziation der Reaktionsprodukte und durch mangelnde Gleichgewichtseinstellung (metastabile Gleichgewichte), Ablauf von Nebenreaktionen.

Der maximale Gesamtfehler liegt unter Ausschluß von Punkt 5 zwischen 2,5 und 3%.

Ergebnisse und Diskussion

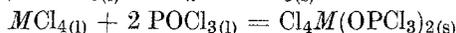
Mit ΔH_1 werden die Lösungsenthalpien von Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid bezeichnet:



Mit Hilfe der Lösungsenthalpien der festen Solvate (ΔH_2)



wurden die Wärmetönungen der Donor—Akzeptor-Reaktionen (ΔH_3)



entsprechend

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

berechnet (Tab. 1).

Für die Tetrachloride des Titans und Zinns ergeben sich die Wärmetönungen der Donor—Akzeptor-Reaktionen pro Donormolekül etwa zu — 11,2 kcal/Mol unter der Annahme, daß der gemessene Effekt sich gleichmäßig auf beide Donor—Akzeptorbindungen aufteilt. Sodann lautet die

Tabelle 1. Lösungsenthalpien der Akzeptorchloride (ΔH_1), der Solvate (ΔH_2) in POCl_3 und Wärmetönungen der Donor—Akzeptor-Reaktionen (ΔH_3) bei $c \sim 10^{-2}$ Mol/l

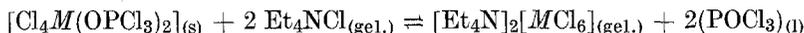
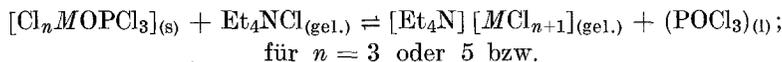
Akzeptorchlorid	$-\Delta H_1$	Solvat	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$
SbCl_5	17,9	$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$	0,8	17,1
TiCl_4	20,7	$\text{Cl}_4\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_2$	— 1,7	22,4
		$\text{Cl}_4\text{TiOPCl}_3$	— 2,7	—
SnCl_4	20,2	$\text{Cl}_4\text{Sn}(\text{OPCl}_3)_2$	— 2,1	22,3
FeCl_3	15,0	$\text{Cl}_3\text{FeOPCl}_3$	1,7	13,3
BCl_3	9,4	$\text{Cl}_3\text{BOPCl}_3$	1,5	7,9
AlCl_3	16,6	$\text{Cl}_3\text{AlOPCl}_3$	—	—
GaCl_3^3	11,0	$\text{Cl}_3\text{GaOPCl}_3$	0,8	10,2

Reihung der Akzeptorstärken gegenüber POCl_3 : $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > > \frac{1}{2}\text{SnCl}_4 > \frac{1}{2}\text{TiCl}_4 > \text{GaCl}_3 > \text{BCl}_3$. Innerhalb der dritten Gruppe lautet die Reihung

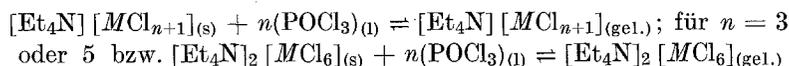


wie sie auch bei den ΔH -Werten für die Umsetzungen der Trichloride mit Pyridin^{9, 10} und Trimethylamin^{11–14} und diejenigen der Trimethylverbindungen dieser Elemente angetroffen wird¹⁵. Für die Reihung $\text{AlCl}_3 > > \text{GaCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{TiCl}_3$ wurde angenommen, daß mit zunehmendem elektropositiven Charakter der Metalle die Tendenz zur Annahme partieller negativer Ladung abnimmt; für die geringere Akzeptorstärke des Bor(III)-chlorids wurden sterische Faktoren in Erwägung gezogen.

Die schon mehrfach untersuchten Chloridionenübergänge sind in POCl_3 dadurch möglich, daß das Chloridion ein stärkerer Donor ist als das Lösungsmittel; die Ligandentauschreaktionen $\text{Solvat} \rightarrow \text{Chlorokomplex}$ sind exotherm (ΔH_4):



Unter Berücksichtigung der Lösungswärmen der Chlorokomplexe (ΔH_5)



⁹ H. C. Brown und R. R. Holmes, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2173 (1956).

¹⁰ N. N. Greenwood, Bull. chem. Thermodyn., IUPAC Nr. 1 (1958) und Nr. 2 (1959).

¹¹ D. D. Eley und H. Watts, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1319.

¹² H. C. Brown, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1248.

¹³ G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2003.

¹⁴ G. E. Coates und R. A. Whitcombe, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3351.

¹⁵ F. G. A. Stone, Chem. Rev. **58**, 101 (1958).

und der Lösungswärme des $(C_2H_5)_4NCl$ in $POCl_3$ (ΔH_6) ergeben sich die Bildungswärmen der Chlorokomplexe (ΔH_7) ohne Berücksichtigung der unbekanntem Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmern der Komplexe

$$\Delta H_7 = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6$$

z. B. $SbCl_5(l) + Et_4NCl(s) \rightleftharpoons [Et_4N][SbCl_6](s); \Delta H_7.$

Tabelle 2. Enthalpien der Ligandenaustauschreaktionen (ΔH_4), der Lösungsvorgänge der Chlorokomplexe (ΔH_5) und Bildungsenthalpien der Chlorokomplexe (ΔH_7)

Chlorid	$-\Delta H_3$	$-\Delta H_4$	$-\Delta H_5$	$-\Delta H_7$
$SbCl_5$	17,1	9,6	- 1,5	28,2
$TiCl_4$	22,4	1,1	- 1,0	23,5
$SnCl_4$	22,3	7,2	- 1,0	29,5
$FeCl_3$	13,3	10,4	- 1,0	21,2
BCl_3	7,9	5,7	- 1,2	14,8

Bei den Tri- und Pentachloriden beziehen sich die Werte je auf einen Koordinationsplatz, bei den Tetrachloriden auf zwei. Man kann bei letzteren den halben Wert pro Koordinationsplatz einsetzen, obwohl die Verhältnisse beim Gallium(III)-chloriddiätherat zeigen, daß dies nur in grober Annäherung den Tatsachen entspricht. Unter dieser Annahme ergibt sich pro Koordinationsplatz die Reihung $SbCl_5 > FeCl_3 > BCl_3 > \frac{1}{2} SnCl_4 > \frac{1}{2} TiCl_4$.

Es ist nicht gerechtfertigt, aus dem Vergleich mit spektrophotometrisch bestimmten Bildungskonstanten der Triphenylcarbenium-Chlorokomplexe¹⁶ eindeutige Schlüsse zu ziehen; es darf jedoch darauf hingewiesen werden, daß Parallelen aufscheinen; zwischen der Reihung der Gleichgewichtskonstanten die sich auf einen Koordinationsplatz beziehen und den $\frac{\Delta H_3}{n}$ -Werten. Eine Ausnahme bildet lediglich das Eisen(III)-chlorid, welches in $POCl_3$ polymere Einheiten bildet, sodaß in ΔH_3 die

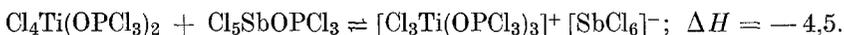
Tabelle 3. ΔH -Werte und Bildungskonstante K der Chlorokomplexe in $POCl_3$

Chlorid	$-\Delta H_3$	$\frac{-\Delta H_3}{n}$	K	$-\Delta H_4$
$FeCl_3$	14,2	14,2	290	10,4
$SbCl_5$	17,1	17,1	110	9,6
$SnCl_4$	22,3	11,2	85	7,2
$TiCl_4$	22,4	11,2	16	1,1
BCl_3	7,9	7,9	100	5,7
$AlCl_3$	15,1	15,1	14	
$GaCl_3$	10,2	10,2		

¹⁶ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, *Mh. Chem.* **92**, 590 (1961).

Depolymerisationsenthalpie enthalten ist; der hohe ΔH_3 -Wert für Aluminiumchlorid scheint sich auf mehrere Koordinationsplätze zu verteilen.

Die Solvatationsenthalpien (ΔH_3) sind für Titan(IV)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid etwa gleich groß; hingegen ist die Umkoordinierungsenthalpie zum Chlorokomplex (ΔH_4) für TiCl_4 viel kleiner. Seine Tendenz zur Bildung des Chlorokomplexes ist nur unwesentlich größer, als die des Solvates. ΔH für die Bildung des Chloroniumhexachloroantimonates $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_3][\text{SbCl}_6]$, welche aus dem Solvat durch Ligandentausch $\text{Chlorid} \rightarrow \text{Solvensmolekel}$ unter Erhöhung der Koordinationszahl gegenüber dem Lösungsmittel¹⁷ erfolgt, ist ebenfalls negativ:



Davon entfällt ein Enthalpieanteil auf die exotherme Bildung des Hexachloroantimonates aus dem SbCl_5 -Solvat.

Die relativ geringen ΔH -Werte für Umkoordinierungen der Titan(IV)-chloridverbindungen in POCl_3 sind durch die relativ hohe Tendenz des TiCl_4 zur Bildung von P=O-koodinierten Komplexen bedingt. Damit ist auch das amphotere Verhalten des TiCl_4 in POCl_3 ¹⁸ erklärt¹⁹. Die Tendenzen zur Bildung von Solvat- und Chlorokomplexen sind ähnlich, die tatsächlich erfolgende Reaktion richtet sich in erster Linie nach dem Angebot der besprochenen Liganden.

¹⁷ G. Adolfson, R. Bryntse und I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **14**, 949 (1960).

¹⁸ M. Baaz, V. Gutmann und M. Y. A. Talaat, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

¹⁹ M. Baaz und V. Gutmann, in „Friedel-Crafts and Related Reactions“ herausgeg. v. G. Olah, Interscience Publ. New York 1963.